

JOM 23536PC

Preliminary Communication

Zur Synthese des 1,2-Diphenyldecamethylcyclohexasilans

Wolfram Uhlig

Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Postfach 8, O-4010 Halle / S. (Deutschland)

(Eingegangen den 15. Dezember 1992)

Abstract

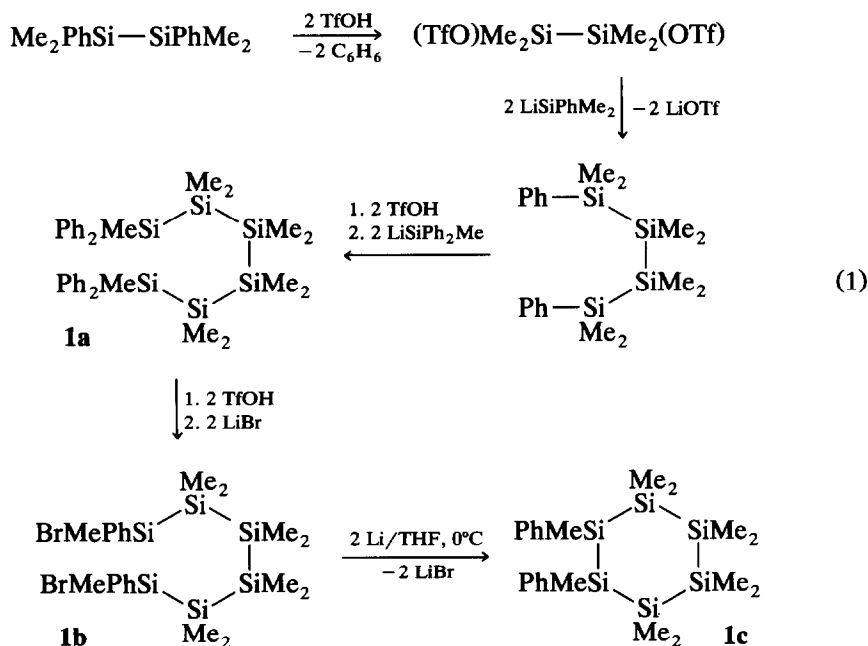
The title compound has been prepared by cyclization of 1,6-dibromo-3,4-diphenyldecamethylhexasilane with lithium. The cleavage of the silicon-phenyl bonds of the cyclohexasilane by $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ gives the 1,2-bis-triflate derivative.

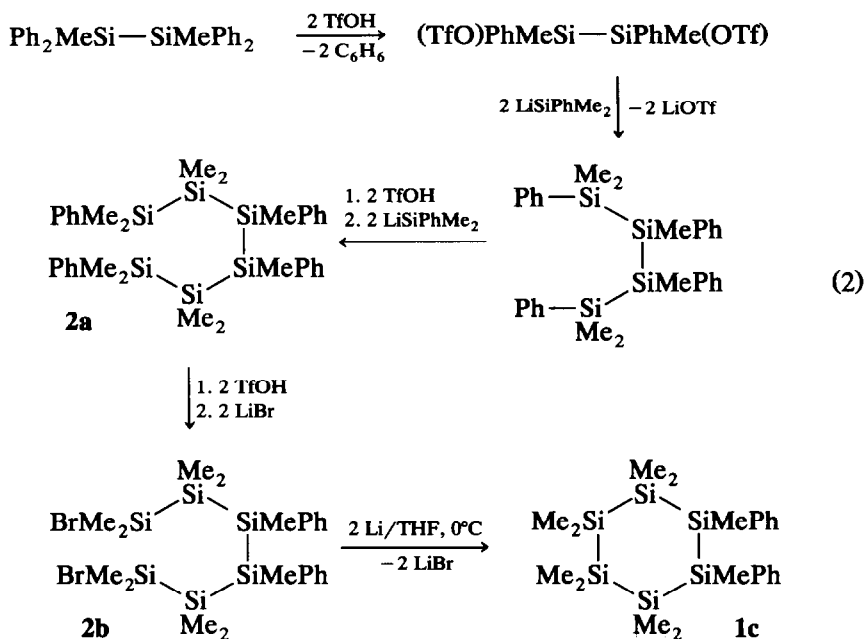
Der gezielte Aufbau von neuen mehrcyclischen Silicium-Gerüsten findet in den letzten Jahren wachsendes Interesse. Als Synthesemethoden stehen dabei sowohl die reduktive Dehalogenierung von Organohalogenisilangemischen als auch der gezielte Aufbau aus partiell mit funktionellen Gruppen substituierten, monocyclischen Silanen zur Verfügung [1–5]. Von besonderem theoretischen und praktischen Interesse ist die Darstellung von annelierten Systemen. Diese

gelingt in einem Fall durch Dehalogenierung eines Gemisches aus 1,2-Dichlortetramethyldisilan und Methyltrichlorsilan mit Lithium. Dabei entstand das dekalinanaloge Bicyclosilan $\text{Si}_{10}\text{Me}_{18}$ in 20% Ausbeute [6]. Ein weiterer Zugang würde sich ergeben, wenn die Synthese von 1,2-difunktionellen Cyclohexasilanen gelänge. Im Gegensatz zu den 1,3- und 1,4-substituierten Cyclohexasilanen, die in ihrer chlorierten Form aus $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ und SbCl_5 erhalten werden, sind die 1,2-Derivate bisher unbekannt [3].

Unser Synthesekonzept geht davon aus, zunächst das 1,2-Diphenyldecamethylcyclohexasilan zu synthetisieren, welches anschließend durch zweifache Protodesilylierung mittels $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ funktionalisiert werden kann. Das angestrebte Substitutionsmuster wird durch stufenweisen Aufbau eines linearen Hexasilans erreicht, welches in benachbarten Positionen zwei Phenylgruppen trägt. Im abschließenden Schritt wird dieses in 1,6-Position halogeniert und mittels Lithium cyclisiert.

Der Aufbau des Hexasilans kann ausgehend von teilphenylierten Disilanen auf zwei Wegen erfolgen (Gln. (1) und (2)). Durch mehrfache Abspaltung von Phenylgruppen mittels $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und Umsetzung mit Silyllithiumverbindungen wird die Kette stufenweise zum Hexasilan verlängert und halogeniert. Ent-





sprechend publizierter Vorschriften [7] verlaufen Spaltungs- und Kupplungsschritte mit hoher Reinheit. Daher kann die mehrstufige Synthese bis zu den linearen Hexasilanen 1a, 2a als Eintopfverfahren ausgeführt werden.

Während nach Gl. (1) die MePhSi-Bausteine im letzten Schritt vor der Bromierung und Cyclisierung eingeführt werden, gibt Gl. (2) einen Syntheseweg wieder, der die MePhSi-Einheiten in die 3,4-Position der Hexasilankette bringt. Als Startverbindung dient Dimethyltetraphenyldisilan. Bei der Cyclisierung mit Lithium fallen als Nebenprodukte auch längerkettige Polymere an, die auf eine intermolekulare Si-Si-Knüpfung zurückzuführen sind. Nach Hydrolyse des

Ansatzes und Abziehen des Lösungsmittels wird zunächst ein Rohprodukt erhalten. Das Cyclohexasilan wird aus diesem mittels einer Mischung von 75% Cyclohexan und 25% *i*-Propanol im Soxhlet extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird 1c als hellgelbes Pulver erhalten. Das Produkt enthält bei einer Ausbeute von 45% noch etwa 5% längerkettiger Polymere. Ein höherer Anteil von *i*-Propanol im Extraktionsgemisch senkt die Ausbeute, erhöht aber die Reinheit. Erwartungsgemäß fällt 1c in zwei isomeren Formen an, die einer *cis*- bzw. *trans*-Stellung der Phenylgruppen zuzuordnen sind. Dadurch tritt eine Verdopplung aller Signale in den ^{29}Si -NMR-Spektren auf. Die Isomerie sollte auch die Ursache sein, daß

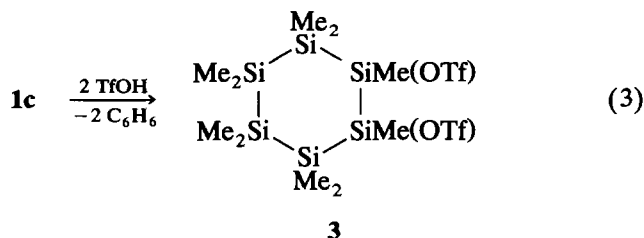
TABELLE 1. Spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen 1a-3

Nr.	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) in C_6D_6		Me_2Si		C		H	
					ber.	gef.	ber.	gef.
1a	-22.6	(Ph_2MeSi)	-39.9	-40.7	65.09	64.61	7.98	8.36
1b	+4.6	(BrMePhSi)	-39.2	-40.3	41.78	41.23	6.32	6.74
	+5.3		-39.8	-40.7				
1c ^a	-41.4	(MePhSi)	-39.5	-39.9	55.89	55.39	8.46	8.12
	-42.0		-39.7	-40.7				
2a	-19.7	(PhMe_2Si)	-39.5	-41.5	65.09	64.53	7.98	7.61
	-20.4		-39.9	-41.8				
2b	+7.3	(BrMe_2Si)	-38.9	-40.9	41.78	42.19	6.32	6.69
	+8.8		-39.3	-41.2				
3 ^b	+45.7	(MeSiOTf) ^c	-37.6	-40.5	-	-	-	-
	+48.4		-38.4	-41.0				

^a MS (70 eV): 472 (M^+ , 8%), 73 (Me_3Si^+ , 100%); $\delta^1\text{H}$ (ppm, C_6D_6): 0.11, 0.15, 0.19, 0.26 (Me_2Si), 0.47, 0.54 (MePhSi). ^b $\delta^{13}\text{C}$ (ppm, C_6D_6): -6.4, -5.1, -3.1, -2.3 (Me_2Si), +3.4, +4.1 (MeSiOTf), +118.3 ($^1J(\text{CF}) = 314\text{ Hz}$), +119.1 ($^1J(\text{CF}) = 313\text{ Hz}$), (MeSiOTf), $\delta^1\text{H}$ (ppm, C_6D_6): 0.17, 0.21, 0.26, 0.31 (Me_2Si), 0.51, 0.57 (MeSiOTf). ^c Verschiebungswerte bei einer Konzentration von 2 mol l^{-1} . Bis zur Erfassungsgrenze (0.5 mol l^{-1}) erfolgt eine Verschiebung auf $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm): +52.1; +55.3.

eine Kristallisation des pulverigen Produkts bisher nicht gelang und ein Schmelzbereich von 150–165°C beobachtet wird.

1c läßt sich analog des für phenylierte Pentasilane beschriebenen Verfahrens [8] mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 in glatter Reaktion in das Bis-triflat-derivat **3** nach Gl. (3) überführen. Dieses kann ohne Aufarbeitung als Ausgangsverbindung für eine Vielzahl funktioneller Cyclohexasilane genutzt werden.



Dank

Der Autor dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 F. K. Mitter, G. I. Pollhammer und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 1.
- 2 K. Hassler, F. K. Mitter, E. Hengge, C. Kratky und U. G. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 291.
- 3 F. K. Mitter und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 47.
- 4 E. Hengge und P. K. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 560 (1988) 27.
- 5 E. Hengge und P. K. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 606 (1991) 97.
- 6 P. K. Jenkner und E. Hengge, *Phosphorus Sulfur*, 64 (1992) 25.
- 7 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- 8 W. Uhlig und C. Tretnner, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) C1.